Über den

Einfluss des Fettes, der Nitrate und des Offenstehens auf den Zinngehalt von Konserven.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen Medizinischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Wilhelm Glaser

approb. Arzt

aus

Niederramstadt (Hessen).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Würzburg.

Buchdruckerei F. Staudenraus (vormals Fleischmann)

1905.

Gedruckt mit Genehmigung der medizinischen Fakultät
der Universität Würzburg.

Referent:

Herr Professor Dr. Lehmann.

Seinen lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet.

Eine Reihe von Untersuchungen, welche im hygienischen Institut der Universität Würzburg in den verflossenen zwei Jahren ausgeführt worden sind, haben die Bedingungen zu ermitteln gesucht, unter denen das Zinn aus Konservenbüchsen in Lösung geht. Die Untersuchungen, an den sich die Herren Walther, Schüller und Müller beteiligt haben und denen auch Herr Professor Lehmann sehr viel Zeit gewidmet hat, führten zu folgendem Resultat:

Säuren lösen Zinn nur dann in grösseren Mengen, wenn Sauerstoff zur Verfügung steht. Bei Sauerstoffabschluss werden nur minimale Mengen Zinn gelöst. Bei Anwesenheit von wenig Luft in der Büchse entspricht die Zinnlösung ungefähr der Luftmenge. Bei freiem Luftzutritt ist die Zinnlösung ausserordentlich viel stärker.

Weiter war durch einige Vorversuche dargetan, dass bei Sauerstoffabschluss eine Zinnlösung dann eintreten kann, wenn Nitrate vorhanden sind. Hierüber war aber nur ein einziger Versuch angestellt worden.

Mit der Fortsetzung dieser Studien beauftragte mich Herr Professor Lehmann, als ich ihn um eine Dissertation bat und zwar lautete sein Arbeitsplan folgendermassen:

1. Ist festzustellen, dass der Zinngehalt von Konserven zunimmt, wenn dieselben in der geöffneten Büchse stehen bleiben.
2. Sollte einmal methodisch untersucht werden, welchen Einfluss die Konzentration der Säure auf die Lösung des Zinns bei Luftzutritt hat, und
3. Sollte in einer grösseren Versuchsreihe bestimmt werden, wie sich die Zinnaufnahme luftfreier Weinsäure gestalte, wenn genau bekannte Mengen von Nitrat zugesetzt sind.

Meine in Folgendem mitzuteilenden Untersuchungen haben die mir vorgelegten Fragen teils gelöst, teils ein Stück weiter gefördert. Ich verhehle nicht, dass auch meine Arbeit die ganze Frage noch nicht abschliesend erledigt hat. Doch sind auch bereits weitere Untersuchungen zur Fortsetzung meiner Studien im Institut geplant.

Methodik.

Wenn es sich um die einfache Untersuchung des Zinngehalts von reinen Weinsäurelösungen handelte, so begnügte ich mich damit, das Zinn mit Schwefelwasserstoff zu fällen, den Niederschlag abzufiltrieren, zu trocknen, zu glühen und als Zinnoxyd zu wiegen.

Die Methode ergiebt, wie ich mich im Anfang der Arbeit in einigen Kontrollversuchen überzeugt hatte gute Resultate. Ich lasse dieselben folgen:

Zwei Zinnlösungen von mir unbekannter Konzentration sollten auf ihren Zinngehalt untersucht werden. Nachdem die Lösungen mit einigen ccm Salzsäure angesäuert waren, wurde ein starker Schwefelwasserstoffstrom etwa 30 Minuten lang eingeleitet. Es zeigte sich nun bei Probe I eine schwächere, bei Probe II eine intensivere Gelbfärbung, herrührend von gefälltem Zinnsulfid. Nach einige Stunden langem, ruhigem Stehen bildete sich bei beiden Proben ein, der mehr oder weniger starken Färbung entsprechender Niederschlag, welcher abfiltriert, getrocknet und in einem Glühtiegel so lange geglüht wurde bis nur noch ein weisslicher Rückstand von Zinnoxyd übrig blieb. Dieser wurde gewogen und durch Multiplizieren mit 0,79 auf Zinn umgerechnet.

Probe I = 9,6 mg Sn; Probe II = 48,6 mg Sn.

Die in Probe I wirklich enthaltene Zinnmenge betrug 10 mg, in Probe II 50 mg.

Etwas umständlicher war die Methode, wenn Zinn in organischen Stoffen, also in verschiedenen Konserven aufgesucht werden musste. Ich verfuhr in diesem Fall folgendermassen:

Die Konservenbüchsen wurden geöffnet und einer genauen Inspektion unterworfen. Die dabei eventuell vorhandene Flüssigkeit wurde auf ihre Reaktion geprüft und der Grad der Acidität resp. Alkalescens

festgestellt. Hierauf wurde der Konserveninhalt in vier, bei den grossen Büchsen in sechs ungefähr gleiche Teile geteilt. Je zwei Teile wurden sogleich untersucht, die Übrigen blieben nur durch den lose daraufgelegten Deckel geschützt, für eine spätere Untersuchung aufbewahrt. Der weitere Gang der Untersuchung war nun folgender:

Die zu untersuchende Menge wurde möglichst fein zerschnitten, in zwei ungefähr gleiche Teile geteilt und in zwei grossen Porzellanschalen mit dem entsprechenden Quantum Brühe genau abgewogen. Je nach der gefundenen Gewichtsmenge wurden drei bis fünf ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, und das Ganze gut durcheinander gemengt. Unter ständigem Umrühren wurden dann die Proben über der Gasflamme langsam zum Verkohlen gebracht. Nach ihrem Erkalten wurde die Kohle fein verrieben, mit verdünnter Schwefelsäure etwa zehn Minuten lang gekocht und die ganze Masse abfiltriert. Filter mit Rückstand wurde fünfmal mit heissem destilliertem Wasser ausgewaschen, getrocknet und in einem Glühtiegel vollständig verascht. Diese Asche wurde nun durch fünf Minuten langes Kochen mit fünf ccm Salzsäure aufgelöst, die Lösung filtriert und die Filter mit heissem destilliertem Wasser gründlich ausgewaschen.

Als hierauf in die abfiltrierte Flüssigkeit ein Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet wurde, machte sich eine mehr oder weniger intensive Gelbfärbung be-

merkbar, entsprechend den in den Konserven gelösten Zinnmengen. Nach einige Stunden langem ruhigem Stehen zeigte sich ein geringer Niederschlag von Zinnsulfid, worauf die ganze Masse abfiltriert wurde. Filter und Rückstand wurden dann noch fünfmal mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Die rückständige weisse Masse (Zinnoxyd) wurde gewogen, auf Zinn umgerechnet und zum Schluss daraus der Zinngehalt von 100 Gewichtsteilen der Konserven bestimmt. Meine Zahlen könnten höchstens etwas zu hoch sein durch ein Mitreissen von Kalksalzen durch den Schwefelwasserstoffniederschlag.

Über den Zinngehalt von sechs animalischen und vegetabilischen Konserven beim Öffnen der Büchsen und bei 8 und 14 Tage langem Stehen.

Die in Folgendem mitzuteilenden Protokolle sind ohne weiteres Kommentar verständlich. Das gute Stimmen der Kontrollanalysen beweist, dass ich mich genügend in die einfache Methode eingearbeitet hatte, um vertrauenswürdige Resultate zu finden. Ich lasse nun die Protokolle folgen:

1. Häringe in Weinsauce I

   100 ccm Flüssigkeit = 36 ccm Normalsäure oder die Flüssigkeit entsprach einer $^1/_3$ Normalsäure.

frisch untersucht:

a) 70,5 g = 9,9 mg Sn b) 72,8 g = 9,4 mg Sn
Also 100,0 „ = 14,0 „ „ Also 100,0 „ = 12,9 „ „

nach 8 Tagen:

a) 54,7 g = 8,3 mg Sn b) 59,2 g = 9,6 mg Sn
Also 100,0 „ = 15,2 „ „ Also 100,0 „ = 16,3 „ „

2. Häringe in Weinsauce II

100 ccm Flüssigkeit = 25 ccm Normalsäure oder die Flüssigkeit entsprach einer $^1/_4$ Normalsäure.

frisch untersucht:

a) 61,3 g = 5,8 mg Sn b) 63,9 g = 6,7 mg Sn
Also 100,0 „ = 9,5 „ „ Also 100,0 „ = 10,5 „ „

nach 8 Tagen:

a) 62,7 g = 6,6 mg Sn b) 65,6 g = 7,4 mg Sn
Also 100,0 „ = 10,6 „ „ Also 100,0 „ = 11,2 „ „

nach 14 Tagen:

a) 89,01 g = 10,7 mg Sn
Also 100,00 „ = 12,0 „ „

3. Johannisbeeren:

Die Konservenbüchse war innen lackiert. 100 ccm Saft = 20 ccm Normalsäure oder die Büchsenflüssigkeit entsprach einer $^1/_5$ Normalsäure.

frisch untersucht:

a) 75,46 g = 3,1 mg Sn b) 68,6 g = 2,6 mg Sn
Also 100,00 „ = 4,1 „ „ Also 100,0 „ = 3,8 „ „

nach 8 Tagen:

a)	58,36 g	= 2,8 mg Sn		b)	46,2 g	= 2,1 mg Sn	
Also	100,00 „	= 4,7 „	„	Also	100,0 „	= 4,6 „	„

4. Spargel:

100 ccm Brühe = 1 ccm Normalsäure oder die Flüssigkeit entsprach einer $^1/_{100}$ Normalsäure.

frisch untersucht:

a)	93,58 g	= 9,3 mg Sn		b)	89,03 g	= 9,6 mg Sn	
Also	100,00 „	= 9,9 „	„	Also	100,00 „	= 10,7 „	„

nach 8 Tagen:

a)	113,25 g	= 16,59	mg	Sn
Also	100,00 „	= 14,60	„	„
b)	109,14 „	= 17,60	„	„
Also	100,00 „	= 16,10	„	„

nach 14 Tagen:

a)	86,32 g	= 15,1	mg	Sn
Also	100,00 „	= 17,5	„	„
b)	75,05 „	= 14,1	„	„
Also	100,00 „	= 18,8	„	„

5. Appetitsild:

Kleines Sardellenartiges Fischchen aus Norwegen, schwach gesalzen, tymianartig gewürzt. Wenig Flüssigkeit. Reaktion mit Lakmuspapier neutral.

frisch untersucht:

a)	18,07 g	= 2,7	mg	Sn
Also	100,00 „	= 14,9	„	„
b)	19,63 „	= 2,8	„	„
Also	100,00 „	= 14,0	„	„

nach 8 Tagen:

a) 19,87 g = 3,2 mg Sn
Also 100,00 „ = 16,3 „ „

b) 14,18 „ = 2,2 „ „
Also 100,00 „ = 15,6 „ „

6. Hummer:

Ganz wenig Flüssigkeit. Reaktion alkalisch.

frisch untersucht:

a) 35,67 g = 5,1 mg Sn
Also 100,00 „ = 14,2 „ „

b) 43,15 „ = 5,8 „ „
Also 100,00 „ = 13,4 „ „

nach 8 Tagen:

a) 54,36 g = 8,9 mg Sn
Also 100,00 „ = 16,4 „ „

b) 60,9 g = 11,1 mg Sn
Also 100,0 „ = 18,3 „ „

Die Resultate fasse ich in folgende Tabelle zusammen:

100 ccm Masse.

	Acidität	frisch	nach 8 Tagen	nach 14 Tagen
1. Häringe in Weinsauce I	1/3 Normalsäure	a) 14,0 mg Sn b) 12,9 mg Sn	a) 15,2 mg Sn b) 16,3 mg Sn	
2. Häringe in Weinsauce II	1/4 Normalsäure	a) 9,5 mg Sn b) 10,5 mg Sn	a) 10.6 mg Sn b) 11,2 mg Sn	a) 11,9 mg Sn
3. Johannisbeeren (Büchse innen lackiert)	1/5 Normalsäure	a) 4,1 mg Sn a) 3,8 mg Sn	a) 4,7 mg Sn b) 4,6 mg Sn	
4. Spargel	1/100 Normalsäure	a) 9,9 mg Sn b) 10,7 mg Sn	a) 14,6 mg Sn b) 16,1 mg Sn	a) 17,5 mg Sn b) 18,8 mg Sn
5. Appetitsild	neutral	a) 14,9 mg Sn b) 14,0 mg Sn	a) 16,3 mg Sn b) 15,6 mg Sn	
6. Hummer	alkalisch	a) 14,1 mg Sn b) 13,4 mg Sn	a) 16,4 mg Sn b) 18,2 mg Sn	

Aus den Versuchen folgt ein Resultat, das uns im Anfang sehr befremdete. Es ist wohl nicht wunderbar, dass im Versuch 5 und 6, wo es sich um schwach alkalische oder neutrale Konserven handelte, eine wesentliche Zunahme des Zinngehalts beim Stehen an der Luft ausblieb. Auch die Resultate in Versuch 4 entsprachen ungefähr unseren Erwartungen. Immerhin zeigen die 14 Tage lang offen gestandenen Spargel pro Kilo immer erst einen Zinngehalt von etwa 180 mg, während in der Litteratur von Spargelkonserven berichtet ist, die im Kilo 600 mg enthielten. Es möchte aber bei der sehr schwachen Acidität der Spargelbrühe dieser Befund noch hingehen. Auffallender und entschieden einer besonderen Erklärung bedürftig sind aber die Resultate von Versuch 3, 2 und 1. Es handelt sich hier um kräftig saure animalische und vegetabilische Konserven. Der Säuregehalt entsprach einer $^1/_3$—$^1/_5$ Normalsäure. Die frisch geöffneten Büchsen besassen einen mässigen Zinngehalt, und wir waren der festen Erwartung, dieser Zinngehalt würde beim Stehen erheblich zunehmen. Nichts davon wurde beobachtet; weder die saure Häringssauce, noch der Johannisbeersaft nahmen beim offenen Stehen nennenswerte Zinnmengen auf. Für den Johannisbeersaft können wir eine direkte Erklärung geben. Die Büchse war an der Innenseite mit einem dünnen gelben Lacküberzug versehen und in den früheren Arbeiten des hygienischen Instituts ist bereits gezeigt, dass dieser Lacküberzug mindestens für kürzere Zeit

einen vorzüglichen Schutz des Bleches gegen Säure darstellt. Unverständlicher bleiben die Resultate bei den Häringen. Hier waren unlackierte Büchsen verwendet worden, und dennoch hatte der Zinngehalt nicht erheblich zugenommen. Herr Professor Lehmann machte mich darauf aufmerksam, dass an dieser auffälligen Tatsache vielleicht der Fettgehalt der Häringe schuld sein könne. Unverkennbar waren die Büchsenwandungen fettig und auch auf der Oberfläche der Brühe schwammen grosse Fettaugen, die im kühlen Zimmer erstarrten und auch den Sauerstoff ein Stück weit abschlossen. Entsprechend der geringen Zinnlösung zeigte sich auch beim längeren Stehen an den geöffneten Büchsen mit ihrem sauren Inhalt kein deutliches Moirée.

Die sechs Versuche ergaben also zwar einen nicht unerheblichen Zinngehalt der Konserven, der zwischen 40 und 140 mg pro Liter schwankte, aber nicht in einem einzigen Fall trat eine erhebliche Steigerung beim Aufbewahren in offenen Büchsen ein.

Die Erklärungen, die wir eben für das Nichtzunehmen des Zinngehalts der Häringe und des Johannisbeersaftes gegeben haben, war glücklicherweise einer experimentellen Prüfung zugänglich, und ich führte dieselbe auf Rat von Herrn Prof. Lehmann auf folgende Weise aus:

Um zu zeigen, dass der Johannisbeersaft durch Lackierung der Büchse vor Zinnaufnahme selbst an der Luft geschützt sei, brachte ich in eine Porzellan-

schale 100 ccm des gleichen Johannisbeersaftes und stellte in denselben ein kleines Zinnblech, so dass dasselbe mit 100 qcm eintauchte und noch eine Kleinigkeit über die Flüssigkeit herausschaute. Nach 8 Tagen analysierte ich in der oben beschriebenen Weise den Saft und fand nun 33,7 mg Sn, währenddem der Inhalt der lackierten Büchse an Zinn nicht nennenswert zugenommen hatte und statt 4 nur etwa 4,6 mg betrug. Damit war gezeigt, dass unsere Vermutung richtig war, dass nämlich der Lacküberzug geschützt hat. Es wird aber auch weiter gezeigt, dass dies unmöglich der alleinige Grund sein kann; denn wenn man 100 qcm Zinn in eine $^1/_5$ Normalweinsäurelösung einstellt, so wird wesentlich mehr Zinn gelöst, wie aus dem Versuch auf pagina 17 zu sehen ist, etwa 175 mg. Es muss also in dem Johannisbeersaft etwas enthalten sein, was die Zinnlösung stört. Herr Prof. Lehmann vermutet, dass einmal der Zucker, 2. die Viscosität und 3. vielleicht die Anwesenheit nicht näher bekannter, leicht oxydirbarer Substanzen schuld sein könnte. Es ist dies ein Punkt, der weiter untersucht werden wird. Auch in den Arbeiten meiner Vorgänger sind dann und wann ähnliche Beobachtungen hervorgetreten, aber nicht weiter verfolgt worden.

Zur Prüfung unserer Vermutung, dass ein Fettüberzug der Büchsenwand eine Rolle als Schutzmittel gegen die auflösende Wirkung der Säure spiele, habe ich einige grössere Versuchsreihen ausgeführt; indem

ich einmal Zinnstückchen von je 100 qcm Oberfläche leicht mit Hirschtalg bestrich, in einer zweiten Serie die Stückchen in geschmolzenen Hirschtalg eintauchte, so dass ein deutlich sichtbarer weisser Überzug auf der Zinntafel haften blieb. Die Resultate dieser Versuche teile ich in zwei Tabellen mit und füge als dritte eine Kontrollreihe bei, bei der ich das Zinn unpräpariert in die Weinsäure eingetaucht hatte.

Zinnstückchen mit Hirschtalg schwach eingefettet.

			n. 8 Tagen		n. 14 Tagen
I	Weinsäure	$^1/_{100}$	= 18,6 mg Sn	=	30,3 mg Sn
II	„	$^1/_{20}$	= 49,8 „ „	=	75,8 „ „
III	„	$^1/_{10}$	= 81,4 „ „	=	166,4 „ „
IV	„	$^1/_5$	= 99,2 „ „	=	250,8 „ „
V	„	$^1/_2$	= 138,7 „ „	=	302,9 „ „
VI	Normalweins.		= 202,4 „ „	=	417,9 „ „

Zinnstückchen mit Hirschtalg stark eingefettet.

nach 8 Tagen

I	Weinsäure	$^1/_{20}$	= 13,8 mg Sn
II	„	$^1/_2$	= 21,7 „ „

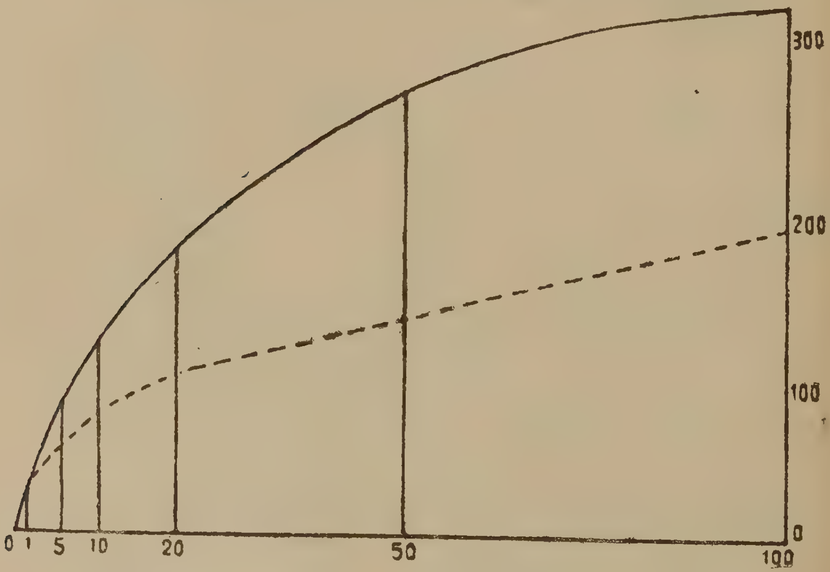
Zinnstückchen uneingefettet.

			n. 8 Tagen		n. 14 Tagen
I	Weinsäure	$^1/_{100}$	= 27,9 mg Sn	=	38,3 mg Sn
II	„	$^1/_{20}$	= 84,9 „ „	=	111,4 „ „
III	„	$^1/_{10}$	= 116,7 „ „	=	212,6 „ „
IV	„	$^1/_5$	= 175,7 „ „	=	356,0 „ „
V	„	$^1/_2$	= 293,5 „ „	=	530,9 „ „
VI	Normalweins.		= 346,2 „ „	=	817,7 „ „

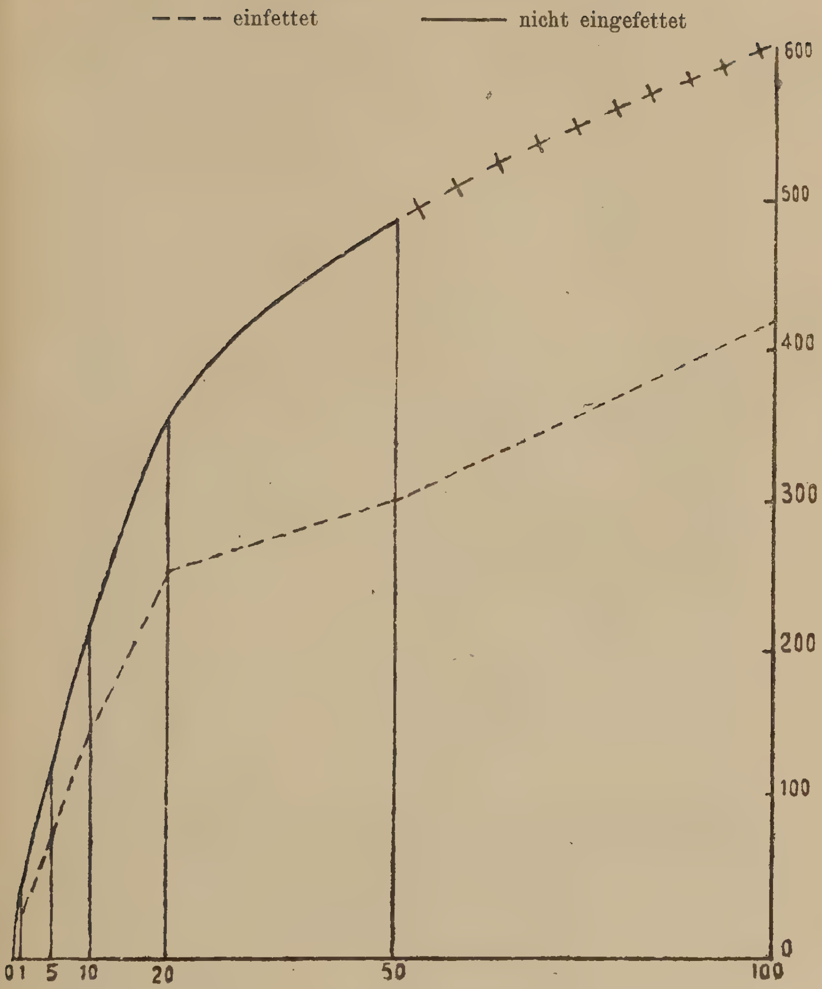
An die Tabellen reihe ich die graphische Darstellung der Ergebnisse derselben, weil sie dadurch ausserordentlich an Übersicht gewinnen.

nach 8 Tagen:

– – – eingefettet ——— nicht eingefettet



nach 14 Tagen:



Aus den Kurven geht einmal hervor, dass die Lösung des Zinns in Weinsäure nach 8 Tagen ohne Fett eine sehr schöne gesetzmässige Abhängigkeit

von der Konzentration erkennen lässt, und dass schwache Fettung ein wesentliches Hemmnis für die Zinnlösung darstellt. Nach 14 Tagen ist sowohl im gefetteten wie im ungefetteten Zustand die Zinnlösung bedeutend stärker. Die Kurven sind hier nicht so regelmässig und ich gebe zu, dass die in der normalen Weinsäure enthaltenen Werte vielleicht nicht ganz richtig sind. In diesem letzten Versuch war das Zinn mehr oder weniger vollständig aufgelöst. Es schwammen noch allerlei Partikelchen in der Flüssigkeit, und ich versäumte dieselben abzufiltrieren. Ich muss also die Möglichkeit zugeben, dass hier etwas ungelöstes Zinn das Gewicht des Schwefelzinns vermehrte. Ausserdem musste das Resultat dadurch gefälscht werden, dass das über die Weinsäure hinausragende Zinnblechstückchen in der Normalweinsäure in die Flüssigkeit hineinfiel, nächdem das Blech durchgefressen war. Ich habe deswegen in der Darstellung der Kurve den Wert, den ich für die Normalweinsäure erhielt, nicht eingezeichnet; dagegen an Stelle derselben eine aus Kreuzchen zusammengesetzte Linie, welche auf 600 und nicht auf 800 führt. Die Versuche mit starker Fettung habe ich nicht dargestellt, weil ich nicht genügend zahlreiche Versuche angestellt habe. Sie zeigen auf das deutlichste, welch starken Schutz die Fettung gewährt.

Über den Einfluss der Nitrate.

Ich habe im vorhergehenden Abschnitt experimentell zeigen können, dass sich die Annahme von

Herrn Prof. Lehmann über die schützende Wirkung des Fettes beweisen lässt. Der nun foldende letzte Abschnitt ist dem näheren Studium einer Beobachtung von Herrn Prof. Lehmann gewidmet, dass der Zusatz von Nitraten zu Weinsäure auch bei vollständigem Luftabschluss eine kräftige Zinnlösung möglich macht.

Am 24. IX. 04 wurden 4 absolut gefüllte Gläser mit 1 % ausgekochter Weinsäure mit je einem Zinnstück von zusammen auf beiden Seiten 100 qcm Oberfläche beschickt, fest verschlossen und parafiniert. Das erste Glas erhielt keinen Zusatz. Zu dem Zweiten kamen 10 mg, zum Dritten 50 und zum Vierten 200 mg N_2O_5 als Kaliumnitrat. Am 8. November wurden die Proben, die bis dahin bei oberflächlicher Betrachtung keine Veränderung gezeigt hatten, genau inspiziert. Das Zinn in Probe I und II war vollständig blank; in Probe III zeigte es eine Spur einer graulichen Farbe; in Probe IV war das Zinn etwas stärker grau und es war eine bescheidene Menge feiner Krystalle ausgefallen (Weinsaures Kali oder weinsaures Zinn.) Auffallend war, dass aus der schwach grau gefärbten Zinnoberfläche einzelne kleine vollkommen blanke Inseln herausragten. Nunmehr wurden die Gläser geöffnet, rasch 200 ccm aus Probe I und IV abgegossen und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Resultat war ein ganz auffallendes. Probe I gab ganz minimale Gelbfärbung entsprechend etwa 1—½ mg Zinn, wogegen sich in Probe IV ein sehr starker braun-

schwarzer Niederschlag bildete. Die herausgenommenen Zinnstückchen wurden nun näher betrachtet:

Probe I. Das Zinnstückchen kann als fast vollständig unverändert bezeichnet werden. Es ist fast tadellos silberblank, nur ein Hauch eines grauen Überzugs ist zu sehen.

Probe IV. Das Zinnstückchen ist auffallend grau, viel grauer als es im Glas geschienen hatte. Von demselben lassen sich ziemlich viele feine Krystalle ablösen. Diese Krystalle werden mit denjenigen, welche schon von Anfang auf dem Boden des Gefässes lagen, vereinigt. Sie glizern prachtvoll und werden dreimal mit destilliertem Wasser gründlich abgespült, wobei sie den Eindruck einer sehr geringen Löslichkeit machen. Dann wurden sie in verdünnter Salpetersäure gelöst, ein Schwefelwasserstoffstrom hindurch geleitet und es bildete sich ein starker schwarzbrauner Niederschlag. Dieser Niederschlag wurde mit den 500 ccm Lösung vereinigt und die vereinigte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Ich gebe nun die Resultate der quantitativen Zinnbestimmung in den 4 Proben, die mit Ausnahme der ersten sämtlich doppelt ausgeführt sind, indem ich die Flüssigkeit und so gut es ging die Krystalle gleichmässig teilte. Nur Probe IV wurde etwas anders behandelt (S. oben).

Probe I Zinnstückchen von 100 qcm Oberfläche in 1% Weinsäure (500 ccm) v. 24. X. 04 – 8 XI. 04.
200 ccm Flüssigkeit = 1,5 mg Sn
Also in 500 „ „ = 3,7 „ „

Probe II 1% Weinsäure + 10 mg N_2O_5
a) 250 ccm = 12,1 mg Sn;
b) 250 „ = 11,2 „ „
Also in den 500 „ = 23,3 „ „

Probe III 1% Weinsäure + 50 mg N_2O_5
a) 250 ccm = 19,6 mg Sn;
b) 250 „ = 17,5 „ „
Also in den 500 „ = 37,1 „ „

Probe IV 1% Weinsäure + 200 mg N_2O_5
a) 250 ccm = 61,1 mg Sn;
b) 250 „ = 54,9 „ „
Also in den 500 „ = 116,0 „ „

Die schlechte Übereinstimmung der beiden Kontrolproben von Analyse IV sind darauf zurückzuführen, dass die Teilung der 500 ccm erst vorgenommen wurde, nachdem Schwefelwasserstoff eingeleitet war. Es muss dabei trotz Umschüttelns der Niederschlag auf die beiden Hälften nicht gleichmässig verteilt worden sein. Da ich die beiden Mengen addiere, um den Niederschlag der Gesamtflüssigkeit zu erfahren, ist der Fehler belanglos.

Zum Schlusse meiner Arbeit gestatte ich mir, Herrn Professor Dr. Lehmann für die gütige Überweisung der Arbeit, sowie Herrn Dr. Lang für die liebenswürdige Anleitung bei der Anfertigung derselben meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Glaser, hessischer Staatsangehörigkeit bin geboren am 30. August 1877 zu Niederramstadt als Sohn des Oberlehrers J. Glaser. Nach Besuch des Ludwigs-Georgs-Gymnasiums zu Darmstadt erwarb ich mir Ostern 1896 das Reifezeugnis und bezog Mai 1896 die Universität zu Würzburg. Ich studierte Medizin an den Universitäten Würzburg und München. Der medizinischen Staatsprüfung unterzog ich mich in Würzburg und wurde am 22. Juni 1904 als Arzt approbiert. Vorstehende Dissertation habe ich unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Lehmann verfasst.